

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.

Translations

U. S. Serial No. : 10/025684

Requester's Name: U.K. RAJGURU

Phone No. : 703-308-3224

Fax No. : 703-306-3429

Office Location: CP 3, 4D19

Art Unit/Org. : 1711

Group Director: J. Stone

Is this for Board of Patent Appeals? No

Date of Request: 08 Aug 2002

Date Needed By: 08 Sep 2002

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

PTO 2002-4198

S.T.I.C. Translations Branch

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH: _____

Document Identification (Select One):

(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)

1. ☒ Patent

Document No. 841291

Language Japanese

Country Code _____

Publication Date 2/13/90

No. of Pages _____ (filled by STIC)

2. ☐ Article

Author _____

Language _____

Country _____

3. ☐ Other

Type of Document _____

Country _____

Language _____

Document Delivery (Select Preference):

☒ Delivery to nearest EIC/Office Date: 8-19-02 (STIC Only)

☐ Call for Pick-up Date: _____ (STIC Only)

☐ Fax Back Date: _____ (STIC Only)

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

No (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

No (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

No (Yes/No)

STIC USE ONLY

Copy/Search

Processor: 41N/PR

Date assigned: 8/8/02

Date filled: 8/9/02

Equivalent found: NO (Yes/No)

Doc. No.: _____

Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 8-11-02

PTO estimated words: _____

Number of pages: 18

In-House Translation Available: _____

In-House: _____

Translator: _____

Assigned: _____

Returned: _____

Contractor: _____

Name: AW

Priority: 8-18-02

Sent: 8-19-02

Returned: 8-19-02

File 351:Derwent WPI 1963-2001/UD,UM &UP=200175

(c) 2001 Derwent Info Ltd

*File 351: Price changes as of 1/1/01. Please see HELP RATES 351.
72 Updates in 2001. Please see HELP NEWS 351 for details.

2/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010660274

WPI Acc No: 1996-157228/ 199616

XRAM Acc No: C96-049412

XRPX Acc No: N96-132033

polyEpoxy resin compsn. for sealing semiconductors - comprises polyepoxy resin, phenolic resin curing agent, inorganic filler, curing accelerator, carbon@ black, and antimony bioxide

Patent Assignee: SUMITOMO BAKELITE CO LTD (SUMB)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8041291	A	19960213	JP 94175640	A	19940727	199616 B
JP 3201503	B2	20010820	JP 94175640	A	19940727	200149

Priority Applications (No Type Date): JP 94175640 A 19940727

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8041291	A	7	C08L-063/00	
JP 3201503	B2	7	C08L-063/00	Previous Publ. patent JP 8041291

Abstract (Basic): JP 8041291 A

Epoxy resin compsn. Comprises: (A) an epoxy resin, (B) a phenolic resin curing agent, (C) an inorganic filler; (D) a curing accelerator; (E) 0.1-1.0 wt.% carbon black with a mean particle dia. of 10-100 nm, a max. particle dia. of up to 1000 nm and a specific surface area by Brunauer-Emmett-Teller method of at least 25 m²/g; and (F) 0.2-5 wt.% antimony trioxide with a mean particle dia. of 0.1-20 µm and a max. particle dia. of up to 100 µm per total compsn. as essential components.

USE - Used for sealing semiconductors.

ADVANTAGE - The resin compsns. have good YAG laser marking properties.

Dwg.0/0

Title Terms: POLYEPOXIDE; RESIN; COMPOSITION; SEAL; SEMICONDUCTOR; COMPRISE ; POLYEPOXIDE; RESIN; PHENOLIC; RESIN; CURE; AGENT; INORGANIC; FILL; CURE ; ACCELERATE; CARBON; BLACK; ANTIMONY; BI; OXIDE

Derwent Class: A21; L03; P75; U11

International Patent Class (Main): C08L-063/00

International Patent Class (Additional): B41M-005/26; C08G-059/62;

C08K-003/04; C08K-003/22; C09C-001/48; H01L-023/29; H01L-023/31

File Segment: CPI; EPI; EngPI

OK
#3

?

J

File 347:JAPIO OCT 1976-2001/Aug(UPDATED 011203)

(c) 2001 JPO & JAPIO

*File 347: JAPIO data problems with year 2000 records are now fixed.

Alerts have been run. See HELP NEWS 347 for details.

1/5/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05085791

RESIN COMPOSITION

PUB. NO.: 08-041291 [JP 8041291] A]
PUBLISHED: February 13, 1996 (19960213)
INVENTOR(s): FUJITA HIROSHI
APPLICANT(s): SUMITOMO BAKELITE CO LTD [000214] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 06-175640 [JP 94175640]
FILED: July 27, 1994 (19940727)
INTL CLASS: [6] C08L-063/00; C08G-059/62; C08K-003/04; C08K-003/22; C09C-001/48; H01L-023/29; H01L-023/31
JAPIO CLASS: 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds); 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)
JAPIO KEYWORD:R002 (LASERS); R124 (CHEMISTRY -- Epoxy Resins)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a composition having shortening effect on process and reducing effect on the cost because of possession of excellent YAG laser marking properties which have not been acquired hitherto.

CONSTITUTION: This epoxy resin composition comprises an epoxy resin, a phenolic resin of a phenolic resin, an inorganic filler, a curing promoter, 0.1-1.0wt.% of carbon black having 10-100nm average particle diameter, $\leq 1,000\text{nm}$ maximum particle diameter and $\geq 25\text{m}(\text{sup } 2)/\text{g}$ specific surface area by Brunauer-Fmmett-Teller method and 0.2-5wt.% of antimony trioxide having 0.1-20. μm average particle diameter and $\leq 100.\mu\text{m}$ maximum particle diameter as essential components.

OR

#3

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-41291

(43)公開日 平成8年(1996)2月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N K V			
C 0 8 G 59/62	N J S			
C 0 8 K 3/04	N K U			
3/22				
		6921-4E	H 0 1 L 23/ 30	R
		審査請求	未請求	請求項の数1 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-175640

(22)出願日 平成6年(1994)7月27日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 藤田 浩史

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住

友ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、無機充填材、硬化促進剤、平均粒子径が10～100nm、最大粒子径が1000nm以下で、かつBrunauer-Emmett-Teller法による比表面積が25m²/g以上であるカーボンブラック及び平均粒子径0.1～20μm、最大粒子径100μm以下の三酸化アンチモンを必須成分とし、全組成物中に該カーボンブラックを0.1～1.0重量%、該三酸化アンチモンを0.2～5重量%含有するエポキシ樹脂組成物。

【効果】 従来得られなかった良好なYAGレーザーマーキング性を有するため、工程短縮、経費節減に効果がある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂硬化剤、(C) 無機充填材、(D) 硬化促進剤、(E) 平均粒子径が10~100nm、最大粒子径が1000nm以下で、かつBrunauer-Emmett-Teller法による比表面積が25m²/g以上であるカーボンブラック及び(F) 平均粒子径0.1~20μm、最大粒子径100μm以下の三酸化アンチモンを必須成分とし、全組成物中に該カーボンブラックを0.1~1.0重量%、該三酸化アンチモンを0.2~5重量%含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、YAGレーザーマーキング性に優れた半導体封止樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、プラスチック封止された半導体デバイスは、熱硬化性もしくはUV硬化タイプの特種なインクでマークキングされていたが、マーキングやその硬化に時間がかかり、更にインクの取扱いも容易でないため、最近ではレーザーマークを採用する電子部品メーカーが増加している。YAG又はCO₂のレーザー光の短時間照射によるエポキシ樹脂成形品表面への印字は、インクによるマーキングよりも作業性に優れ、しかも短時間で終わる方法であるために、電子部品メーカーにとってはメリットが多い方法である。しかし、従来の封止樹脂組成物を用いて封止した半導体デバイスの封止成形品表面にレーザーマーキングした場合、マーキングした部分とマーキングしていない部分とのコントラストが不鮮明であり、しかも印字が黄色であるために、印字の読取りが困難である。CO₂レーザーマークに関しては、既に効果的な着色剤が開発され、鮮明な印字が得られる半導体封止用樹脂組成物が上市されているが、YAGレーザーマークに関しては、YAGレーザーマーク性に効果的なカーボンブラックが種々が研究されている。例えば、特開平2-127449号公報によると、「カーボン含有量が99.5重量%以上、水素含有量が0.3重量%以下であるカーボンブラック」が同目的に効果的であるとされている。しかし、カーボンブラックが揮散した後のマーキングコントラストが未だ充分でなく、鮮明な印字は得られておらず、優れたレーザーマーク性を有する半導体封止用樹脂組成物が要求されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、レーザーマーキング性のメカニズム検討を行い、更に封止樹脂組成物の個々の原料にまで遡り鋭意検討を行った結果、カーボンブラックの平均粒子径が10~100nm、最大粒子径1000nmで、かつBrunauer-Emm

ett-Teller法(以下BET法という)による比表面積が25m²/g以上であり、更に三酸化アンモンの平均粒子径が0.1~20μm、最大粒子径が100μm以下であるものを適正量樹脂組成物中に含有させることによって、YAGレーザーマーク性の向上に著しい効果があることを見だし本発明に至ったものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂硬化剤、(C) 無機充填材、(D) 硬化促進剤、(E) 平均粒子径が10~100nm、最大粒子径が1000nm以下で、かつBrunauer-Emmett-Teller法による比表面積が25m²/g以上であるカーボンブラック及び(F) 平均粒子径0.1~20μm、最大粒子径100μm以下の三酸化アンチモンを必須成分とし、全組成物中に該カーボンブラックを0.1~1.0重量%、該三酸化アンチモンを0.2~5重量%含有するエポキシ樹脂組成物であり、この硬化物は優れたYAGレーザーマーク性を得ることができる。

【0005】 以下に各組成物について説明する。本発明に用いるエポキシ樹脂は、分子中に2個以上のエポキシ基を有するものならば、分子量、分子構造は特に限定するものではないが、例えばオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリアジン核含有エポキシ樹脂、ビスフェニル型二官能エポキシ化合物及びこれらの変性樹脂があげられる。樹脂組成物の耐湿性向上のためには、不純物としてのClイオン、Naイオン等の不純物イオンが極力少ないことが望ましく、又、硬化性の点からエポキシ当量としては150~300g/eqが望ましい。フェノール樹脂硬化剤は、分子中にフェノール性水酸基を有するものならば、分子量、分子構造は特に限定するものではないが、例えばフェノールノボラック樹脂、パラキシリレン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン樹脂及びそれらの変性樹脂が挙げられる。硬化性の点から、水酸基当量は80~250g/eqが望ましい。

【0006】 無機充填材として、溶融シリカ粉末、結晶シリカ粉末、アルミナ等を使用することができる。又良好なレーザーマーク性を得るため、樹脂組成物中の無機充填材の配合量を増やすことが望ましいが、この配合量については流動性低下による成形不良が懸念されるために要求特性に合わせ適宜選択、調整して用いられる。硬化促進剤は、エポキシ基と水酸基の反応を促進するものであれば良く、一般に封止樹脂に使用されているものを利用することができる。例えば、1,8-ジアザビシクロウンデセン、トリフェニルホスフィン、ベンジルメチルアミン、2-メチルイミダゾール等があり、単独で

も混合して用いてもよい。

【0007】本発明に用いるカーボンブラック及び三酸化アンチモンは、樹脂成形品のレーザーマーク性向上の鍵であり、重要な技術上のポイントである。まず、YAGレーザーマークのメカニズムを簡単に説明する。YAG（イットリウム、アルミニウム、ガリウム）レーザーの波長は、 $1.06\mu\text{m}$ であり、 $1.06\mu\text{m}$ の波長の光の吸収帯を有する有機化合物は、YAGレーザーの照射を受けるとレーザーエネルギーが熱に変換し、発熱→燃焼→蒸発のプロセスを経て表面が焼け飛んだ状態となる。カーボンブラックは $1.06\mu\text{m}$ の吸収帯を有するが、エポキシ樹脂/硬化剤/シリカフィラー/その他に吸収帯はなく、YAGレーザーの照射によりカーボンブラックのみが燃焼/蒸発し、後にはカーボンブラックの抜けた樹脂組成物が露出し、露出した面の色が白っぽいため、白い印字が得られる。即ちYAGレーザーのエネルギーを吸収し、速やかに燃焼/蒸発するカーボンブラックの開発が必要である。本発明における技術上の第一のポイントは、特殊なカーボンブラックが挙げられる。本発明に用いられるカーボンブラックは、その平均粒子径が $10\sim100\text{nm}$ であり、かつBET法による比表面積が $25\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが必要である。カーボンブラックの平均粒子径の測定方法は、電子顕微鏡観察による画像を解析装置又は目視により算出した平均的な値のことを言う。

【0008】平均粒子径が 10nm 未満であるとマーキングした部分とマーキングしない部分とのコントラストが不十分で、不鮮明なマーキングしか得られない。特に印字そのものが黒っぽく、カーボンブラックがYAGレーザーの照射によっても十分に燃焼/蒸発していないことが確認された。平均粒子径が 100nm を超えると、コントラスト自体は良好なもの印字された文字が一部欠けてしまい文字が正確に印字できないことが確認された。更に最大粒子径が 1000nm を超えると外観が灰白色を帯びる。又、BET法による比表面積が $25\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると組成物中のカーボンブラックの分散状態が悪く組成物の硬化物が、斑状になったり、灰白色を帯び実用外観上の不具合が発生する。実用上比表面積は $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以下が望ましい。 $2000\text{m}^2/\text{g}$ を超えると粒子径が細くなり過ぎ平均粒子径が細かいものと同様の理由で不具合が生じる。更に、本発明に用いるカーボンブラックは、全組成物中に $0.1\sim1.0$ 重量%含むことを必要とする。従来の小粒子径のカーボンブラックの場合、 $0.15\sim0.3$ 重量%程度で充分黒い成形品が得られたが、本発明に用いるカーボンブラックでは、やや多めに配合する必要がある。カーボンブラックの粒子径が大きくなることにより、着色力は低下し、成形品の色が本来黒であるところが、灰色っぽい黒とな

下記組成物

オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（軟化点 65°C 、エポキシ当量2

るからである。本発明のカーボンブラックの配合量が、 0.1 重量%未満だと、レーザーマークのコントラスト自体が低下する。そして 1 重量%を超えると、レーザー光の照射によってもカーボンブラックが充分除去されず、印字が黒くなり、本発明の効果が低下する。

【0009】用いるカーボンブラックは、上記の特性を有するものなら特に限定されるものではないが、樹脂組成物中に均一に分散されるためには粉体であることが望ましい。又、これら粒子は造粒されたものであっても容易にほぐれる形状のものであれば特に問題はない。更に本発明の第二の技術上のポイントは、三酸化アンチモンの平均粒子径及び配合量である。平均粒子径の測定方法は、レーザ回折型粒度分布測定機による。従来よりエポキシ樹脂組成物には、難燃性の付与のため臭素化合物やその難燃助剤として三酸化アンチモンが使用されるケースが多かったが、特に三酸化アンチモンの平均粒子径及びその配合量がYAGレーザー捺印性に大きな影響を与えていることに注目して、三酸化アンチモンの平均粒子径 $10\sim100\mu\text{m}$ で、全組成物中の配合量が $0.2\sim5$ 重量%であるものが好適であることを見いだした。三酸化アンチモンの平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 未満であると、レーザーマーク時に発生するススが多量に発生し、捺印した文字上にススが付着し、コントラストが悪くなったり、ススの除去に多大な工数がかかる。又、平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を超えると組成物中の分散が悪く本来の目的である難燃助剤としての働きが悪くなり、難燃性に支障をきたす。更に最大粒子径が $100\mu\text{m}$ を超えると、前記と同様の理由で難燃性に支障をきたす。配合量については、 0.2 重量%未満であると難燃性に支障をきたし、 5 重量%を超えるとコントラストやススの発生につながる。

【0010】本発明は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、無機充填材、硬化促進剤及びカーボンブラックと三酸化アンチモンを必須成分とするが、これ以外に必要に応じてシランカップリング剤、ヘキサブロモベンゼン、臭素化エポキシ樹脂等の難燃剤、天然ワックス、合成ワックス等の離型剤及びシリコーンオイル、ゴム等の低応力添加剤等の種々の添加剤を適宜配合しても差し支えない。また、本発明の封止用樹脂組成物を成形材料として製造するには、エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、無機充填材、硬化促進剤、カーボンブラック、酸化防止剤その他の添加物をミキサー等によって十分に均一に混合した後、更に熱ロール又はニーダー等で熔融混練し、冷却後粉碎して封止材料とすることができる。

【0011】以下本発明を実施例にて具体的に説明する。

実施例1

5	6
00)	15重量部
臭素化エポキシ樹脂（臭素含有量49%、軟化点70℃）	2重量部
フェノールノボラック樹脂（軟化点100℃、水酸基当量100）	8重量部
溶融シリカ粉末	69重量部
1,8-ジアザピシクロウンデセン	0.3重量部
カルナバワックス	0.4重量部
シリコーンオイル	2.0重量部
カーボンブラックA（平均粒子径20nm、最大粒子径50nm、比表面積100m ² /g）	0.3重量部
三酸化アンチモンa（平均粒子径2μm、最大粒子径15μm）	3重量部

をミキサーにて常温混合し、70～100℃で二軸ロールにて混練し、冷却後粉碎し成形材料とした。得られた成形材料をタブレット化し、低圧トランスファー成形機にて175℃、70kg/mm²、120秒の条件で成形し、更にポストモールドキュアとして175℃で、8*

*時間の処理を行い、成形品を得た。得られた成形品について、以下の条件でYAGレーザーマーク試験、半田耐湿性試験を行った。

【0012】

YAGレーザーマーク条件： レーザーマーカ：NEC製、パルスタイプ

波長 : 1.06μm

レーザーパワー : 2.0kv

パルス幅 : 120μsec

YAGレーザーマーク性評価法：目視により印字のコントラストと白さを確認した。難燃性評価は、UL-94に準拠しサンプル厚さを3.2mmにして実施した。又、外観は目視により確認した。評価結果を表1に示す。

実施例2～4

表1の処方に従って配合し、実施例1と同様にして成形材料を得、同様に評価した。評価結果を表1に示す。

比較例1～6

表2の処方に従って配合し、実施例1と同様にして成形材料を得、同様に評価した。評価結果を表2に示す。実施例及び比較例に使用したカーボンブラック及び三酸化アンチモンの特性は、表3に示す。

【0013】

【表1】

【0014】

表1

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂					15				
臭素化エポキシ樹脂					2				
フェノールノボラック樹脂					8				
溶解シリカ粉末	69	69	69	69	69	69.2	70.5	73.7	69.5
トリフェニルホスフィン					0.3				
カルナバワックス					0.4				
シリコーンオイル	2	2	2	2	2	2			
カーボンブラック	0.3			0.3	0.3	0.1	0.8	0.3	0.3
A		0.3							
B			0.3						
C				0.3					
三酸化アンチモン	3	3	3			3	3	0.3	4.5
a									
b				3					
c					3				
YAGレーザーマーキング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
コントラスト									
文字欠け	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スス発生	○	○	○	○	○	○	○	○	○
難燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総合評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【表2】

表2

	比較例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂					15				
臭素化エポキシ樹脂					2				
フェノールノボラック樹脂					8				
溶融シリカ粉末	71.9	66	69	69	69.25	67.3	69	69	69
トリフェニルホスフィン					0.3				
カルナバワックス					0.4				
シリコーンオイル	2	2	2	2	2	2	2	2	2
カーボンブラック	0.3	0.3	0.3	0.3	0.05	2			
A							0.3		
D									
E								0.3	
F									
三酸化アンチモン	0.1	6			3	3	3	3	0.3
a									
d			3						
e			3						
YAGレーザーマーク性	○	×	×	○	×	×	×	○	○
コントラスト	○	○	○	○	×	○	○	×	○
文字欠け	○	×	×	○	○	×	○	○	○
スス発生	×	○	○	×	○	○	○	○	○
難燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	×
外観	×	×	×	×	×	×	×	×	×
総合評価	×	×	×	×	×	×	×	×	×

【0015】

* * 【表3】

表3

カーボンブラックの特性				三酸化アンチモンの特性		
	平均粒子径(nm)	比表面積(m ² /g)	最大粒子径(nm)		平均粒子径(μm)	最大粒子径(μm)
A	20	100	40	a	2	15
B	40	30	80	b	0.5	5
C	13	300	35	c	18	70
D	5	2500	20	d	0.05	2
E	200	40	2000	e	24	150
F	20	20	50			

【0016】

AGレーザーマーク性を有するため、工程短縮、経費節

【発明効果】本発明に従うと従来得られなかった良好なY 50 減に効果がある。

(7)

特開平8-41291

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C09C 1/48

H01L 23/29

23/31

識別記号

PBE

序内整理番号

FI

技術表示箇所



DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

WWW.DERWENT.CO.UK (English)

WWW.DERWENT.CO.JP (Japanese)

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】 日本国特許庁 (J P)	(19)[ISSUINGCOUNTRY] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】 公開特許公報 (A)	Laid-open (Kokai) patent application number (A)
(11)【公開番号】 特開平 8 - 4 1 2 9 1	(11)[UNEXAMINEDPATENTNUMBER] Unexamined Japanese Patent 8-41291
(43)【公開日】 平成 8 年 (1 9 9 6) 2 月 1 3 日	(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION] February 13th, Heisei 8 (1996)
(54)【発明の名称】 樹脂組成物	(54)[TITLE] Resin composition
(51)【国際特許分類第 6 版】 C08L 63/00 NKV C08G 59/62 NJS C08K 3/04 NKU 3/22 C09C 1/48 PBE H01L 23/29 23/31	(51)[IPC] C08L63/00 NKV C08G59/62 NJS C08K 3/04 NKU 3/22 C09C 1/48 PBE H01L23/2923/31
【 F I 】 H01L 23/30 R 6921-4E	[FI] H01L23/30 R6921-4E
【審査請求】 未請求	[EXAMINATIONREQUEST] UNREQUESTED
【請求項の数】 1	[NUMBEROFCLAIMS] One
【出願形態】 O L	[Application form] OL
【全頁数】 7	[NUMBEROFPAGES] Seven
(21)【出願番号】 特願平 6 - 1 7 5 6 4 0	(21)[APPLICATIONNUMBER] Japanese Patent Application No. 6-175640

(22)【出願日】
平成6年(1994)7月27日

(22)[DATE OF FILING]
Heisei 6 (1994) July 27

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】
000002141

[ID CODE]
000002141

【氏名又は名称】
住友ベークライト株式会社

Sumitomo Bakelite Co., Ltd.

【住所又は居所】
東京都品川区東品川2丁目5番
8号

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 藤田 浩史

Hiroshi Fujita

【住所又は居所】
東京都千代田区内幸町1丁目2
番2号 住友ベークライト株式
会社内

[ADDRESS]

(57)【要約】

(57)[SUMMARY]

【構成】
エポキシ樹脂、フェノール樹脂
硬化剤、無機充填材、硬化促進
剤、平均粒子径が10～100
nm、最大粒子径が1000nm
以下で、かつBrunauer-
Emmett-Teller法による比表面積が25m²
/g以上であるカーボンブラッ
ク及び平均粒子径0.1～20
μm、最大粒子径100μm以
下の三酸化アンチモンを必須成
分とし、全組成物中に該カーボ

[SUMMARY OF THE INVENTION]

The epoxy resin composition comprises an epoxy resin, a phenol-resin hardener, an inorganic filler, a hardening accelerator, carbon black having average particle diameter of 10-100 nm, maximum particle diameter of 100nm or less, and specific surface area of 25 m²/g or more by Brunauer-Emmett-Teller method, and antimony trioxide having average-particle-diameter of 0.1-20 micrometer and maximum particle diameter of 100 micrometer or less as essential components. 0.1-1.0 weight% of the carbon black and 0.2-5 weight% of the antimony trioxide are contained in the composition.

ンブラックを0.1～1.0重量%、該三酸化アンチモンを0.2～5重量%含有するエポキシ樹脂組成物。

【効果】

従来得れなかった良好なYAGレーザーマーク性を有するため、工程短縮、経費節減に効果がある。

[EFFECTS]

The subject resin composition has shortening effect on process and reducing effect on the cost because of possession of excellent YAG laser marking properties which have not been acquired hitherto.

【特許請求の範囲】**[CLAIMS]****【請求項1】**

(A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂硬化剤、(C) 無機充填材、(D) 硬化促進剤、(E) 平均粒子径が10～100nm、最大粒子径が1000nm以下で、かつBrunauer-Emmett-Teller法による比表面積が25m²/g以上であるカーボンブラック及び(F) 平均粒子径0.1～20μm、最大粒子径100μm以下の三酸化アンチモンを必須成分とし、全組成物中に該カーボンブラックを0.1～1.0重量%、該三酸化アンチモンを0.2～5重量%含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

[CLAIM 1]

An epoxy resin composition comprising an epoxy resin (A), a phenol-resin hardener (B), an inorganic filler (C), a hardening accelerator (D), carbon black (E) having average particle diameter of 10-100 nm, maximum particle diameter of 100nm or less, and specific surface area of 25 m²/g or more by Brunauer-Emmett-Teller method, and antimony trioxide (F) having average-particle-diameter of 0.1-20 micrometer and maximum particle diameter of 100 micrometer or less as essential components, wherein 0.1-1.0 weight% of the carbon black and 0.2-5 weight% of the antimony trioxide are contained in the composition.

【発明の詳細な説明】**[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]****【0001】****[0001]****【産業上の利用分野】**

本発明は、YAGレーザーマ

[INDUSTRIAL APPLICATION]

This invention relates to the semiconductor sealing resin composition excellent in yttrium-



キング性に優れた半導体封止樹脂組成物に関するものである。

aluminum-garnet-laser marking property.

【0002】

[0002]

【従来の技術】

従来、プラスチック封止された半導体デバイスは、熱硬化性もしくはUV硬化タイプの特殊なインクでマークキングされていたが、マーキングやその硬化に時間がかかり、更にインクの取扱いも容易でないため、最近ではレーザーマークを採用する電子部品メーカーが増加している。YAG又はCO₂のレーザー光の短時間照射によるエポキシ樹脂成形品表面への印字は、インクによるマーキングよりも作業性に優れ、しかも短時間で終わる方法であるために、電子部品メーカーにとってはメリットが多い方法である。しかし、従来の封止樹脂組成物を用いて封止した半導体デバイスの封止成形品表面にレーザーマーキングした場合、マーキングした部分とマーキングしていない部分とのコントラストが不鮮明であり、しかも印字が黄色であるために、印字の読取りが困難である。CO₂レーザーマークに関しては、既に効果的な着色剤が開発され、鮮明な印字が得られる半導体封止用樹脂組成物が上市されているが、YAGレーザーマークに関しては、YAGレーザーマーク性に効果的なカーボンブラックが種々が研究されている。例えば、特開平2-127449号公報によると、「カー

【PRIOR ART】

Conventionally, it acted as the mark king of the semiconductor device by which the plastic sealing was carried out, in thermosetting or UV cure type special ink.

However, a marking and its cure take a time. Furthermore since the handling of ink is not easy, either, the electronic-component manufacturer who adopts a laser mark is increasing recently.

The printing to the epoxy-resin molded-product surface by short-time irradiation of YAG or the laser light of CO₂ is superior in workability to marking by ink. And since it is the method finished in a short time, for an electronic-component manufacturer, it is a method with many merits.

However, when a laser marking is carried out to the sealing molded-product surface of a semiconductor device sealed using the conventional sealing resin composition, the contrast of the marked part and the part currently not marked is indistinct.

And since printing is yellow, the reading of printing is difficult.

About a CO₂ laser mark, an effective coloring agent is already developed. The resin composition for a semiconductor sealing from which clear printing is obtained is marketed.

However, about the yttrium-aluminum-garnet-laser mark, various is studied carbon black effective for yttrium-aluminum-garnet-laser mark property

For example, according to Unexamined Japanese Patent 2-127449 gazette, "It is carbon-black whose carbon content is 99.5 weight % or more, and the amount of hydrogen-containing is 0.3 weight% or less" is said to be effective for said purpose.

However, a marking contrast after carbon black vaporizes is not yet enough. Clear printing



ボン含有量が99.5重量%以上、水素含有量が0.3重量%以下であるカーボンブラック」が同目的に効果的であるとされている。しかし、カーボンブラックが揮散した後のマーキングコントラストが未だ充分でなく、鮮明な印字は得られておらず、優れたレーザーマーク性を有する半導体封止用樹脂組成物が要求されている。

is not obtained. The resin composition for a semiconductor sealing which has the excellent laser mark property is required.

【0003】

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、レーザーマーキング性のメカニズム検討を行い、更に封止樹脂組成物の個々の原料にまで遡り鋭意検討を行った結果、カーボンブラックの平均粒子径が10～100nm、最大粒子径1000nmで、かつBrunauer-Emmett-Teller法（以下BET法という）による比表面積が25m²/g以上であり、更に三酸化アンモンの平均粒子径が0.1～20μm、最大粒子径が100μm以下であるものを適量樹脂組成物中に含有させることによって、YAGレーザーマーク性の向上に著しい効果があることを見だし本発明に至ったものである。

[PROBLEM ADDRESSED]

This inventor does mechanism examination of laser-marking property. Furthermore it went back even to each raw material of a sealing resin composition, and it examined zealously.

As a result, the average particle diameter of carbon black is 10-100 nm and 1000 nm of maximum particle diameters. And the specific surface areas by the Brunauer-Emmett-Teller method (henceforth BET method) are 25 m² and g or more.

Furthermore the average particle diameter of a trioxide ammonium is 0.1-20 micrometer. A maximum particle diameter is 100 or less micrometers. This is made to contain in the amount resin composition of appropriate. It finds out that a remarkable effect is in the improvement in yttrium-aluminum-garnet-laser mark property. It led to this invention.

【0004】

[0004]

【課題を解決するための手段】
本発明は、(A) エポキシ樹脂、

[SOLUTION OF THE INVENTION]

In this invention, (A) Epoxy resin, (B) Phenol-resin hardener, (C) inorganic filler, (D)

(B) フェノール樹脂硬化剤、
(C) 無機充填材、(D) 硬化促進剤、(E) 平均粒子径が $10 \sim 100 \text{ nm}$ 、最大粒子径が 1000 nm 以下で、かつ Brunauer-Emmett-Teller 法による比表面積が $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるカーボンブラック及び (F) 平均粒子径 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $100 \mu\text{m}$ 以下の三酸化アンチモンを必須成分とし、全組成物中に該カーボンブラックを $0.1 \sim 1.0$ 重量%、該三酸化アンチモンを $0.2 \sim 5$ 重量% 含有するエポキシ樹脂組成物であり、この硬化物は優れた YAG レーザーマーク性を得ることができる。

【0005】

以下に各組成物について説明する。本発明に用いるエポキシ樹脂は、分子中に2個以上のエポキシ基を有するものならば、分子量、分子構造は特に限定するものではないが、例えばオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリアジン核含有エポキシ樹脂、ビフェニル型二官能エポキシ化合物及びこれらの変性樹脂があげられる。樹脂組成物の耐湿性向上のためには、不純物としての Cl イオン、 Na イオン等の不純物イオンが極力少ないことが望ましく、又、硬化性の点からエポキシ当量としては $150 \sim$

Hardening accelerator, (E) Carbon black whose specific surface area by the Brunauer-Emmett-Teller method $10\text{-}100 \text{ nm}$ and a maximum particle diameter is average particle diameter 1000 nm or less, and is $25 \text{ m}^2/\text{g}$ or more and (F) antimony trioxide of average-particle-diameter $0.1\text{-}20 \text{ micrometer}$ and 100 or less micrometer of maximum particle diameters are used essential components.

$0.1\text{-}1.0$ weight% of this carbon black is contained in all compositions. $0.2\text{-}5$ weight% of this antimony trioxide is contained. It is the epoxy-resin composition of the above.

This cured substance can obtain the excellent yttrium-aluminum-garnet-laser mark property.

[0005]

Each composition is explained below.

If the epoxy resin used for this invention has two or more epoxy groups in the molecule, molecular weight and in particular molecular structure will not be limited.

However, an ortho cresol novolak type epoxy resin, a phenol novolak type epoxy resin, a bisphenol type epoxy resin, a naphthalene type epoxy resin, a tri phenol methane type epoxy resin, a triazine nucleus containing epoxy resin, biphenyl type bifunctional epoxy compounds, and these modified resins are raised, for example.

For improvement in moisture resistance of a resin composition, It is desirable that impurity ions, such as Cl ion as an impurity and Na ion, are few as much as possible. Moreover, as epoxy equivalent, $150\text{-}300 \text{ g/eq}$ is desirable from a point of curing.

If a phenol-resin curing agent has a phenolic hydroxyl group in the molecule, molecular weight and in particular molecular structure will not be limited.

However, a phenol novolak resin, a para



300 g / eq が望ましい。フェノール樹脂硬化剤は、分子中にフェノール性水酸基を有するものならば、分子量、分子構造は特に限定するものではないが、例えばフェノールノボラック樹脂、パラキシリレン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン樹脂及びそれらの変性樹脂が挙げられる。硬化性の点から、水酸基当量は80～250 g / eq が望ましい。

【0006】

無機充填材として、溶融シリカ粉末、結晶シリカ粉末、アルミナ等を使用することができる。又良好なレーザーマーク性を得るため、樹脂組成物中の無機充填材の配合量を増やすことが望ましいが、この配合量については流動性低下による成形性不良が懸念されるために要求特性に合わせ適宜選択、調整して用いられる。硬化促進剤は、エポキシ基と水酸基の反応を促進するものであれば良く、一般に封止樹脂に使用されているものを利用することができる。例えば、1, 8-ジアザビシクロウンデセン、トリフェニルホスフィン、ベンジルメチルアミン、2-メチルイミダゾール等があり、単独でも混合して用いてもよい。

【0007】

本発明に用いるカーボンブラック及び三酸化アンチモンは、樹脂成形品のレーザーマーク性向上の鍵であり、重要な技術上のポイントである。先ず、YAGレーザーマークのメカニズムを

xylylene modified phenol resin, tri phenol methane resins, and their modified resins are mentioned, for example.

From a point of curing, a hydroxyl equivalent has 80-250 g / preferable eq.

[0006]

As an inorganic filler, fused-silica powder, crystal silica powder, an alumina, etc. can be used.

Moreover in order to obtain favorable laser mark property, it is preferable to increase the compounding quantity of the inorganic filler in a resin composition.

However, it joins in a request property, and since it is anxious about the poor moldability by fluid reduction about this blending quantity, it selects and adjusts suitably and it is used.

A hardening accelerator should just promote reaction of an epoxy group and a hydroxyl group. What is generally used to the sealing resin can be utilized.

For example, there are 1,8-diazabicyclo undecene, a triphenyl phosphine, benzyl methylamine, a 2-methyl imidazole, etc.

Even if it is independent, it may mix and use.

[0007]

Carbon black and antimony trioxide which are used for this invention are the key of the improvement of a resin moulding article in laser mark property.

It is an important technical point.

First, the mechanism of a yttrium-aluminum-garnet-laser mark is explained easily.

簡単に説明する。YAG（イットリウム、アルミニウム、ガリウム）レーザーの波長は、 $1.06\mu\text{m}$ であり、 $1.06\mu\text{m}$ の波長の光の吸収帯を有する有機化合物は、YGAレーザーの照射を受けるとレーザーエネルギーが熱に変換し、発熱→燃焼→蒸発のプロセスを経て表面が焼け飛んだ状態となる。カーボンブラックは $1.06\mu\text{m}$ の吸収帯を有するが、エポキシ樹脂／硬化剤／シリカフィラー／その他に吸収帯はなく、YAGレーザーの照射によりカーボンブラックのみが燃焼／蒸発し、後にはカーボンブラックの抜けた樹脂組成物が露出し、露出した面の色が白っぽいために、白い印字が得られる。即ちYAGレーザーのエネルギーを吸収し、速やかに燃焼／蒸発するカーボンブラックの開発が必要である。本発明における技術上の第一のポイントは、特殊なカーボンブラックが挙げられる。本発明に用いられるカーボンブラックは、その平均粒子径が $10\sim 100\text{nm}$ であり、かつBET法による比表面積が $25\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが必要である。カーボンブラックの平均粒子径の測定方法は、電子顕微鏡観察による画像を解析装置又は目視により算出した平均的な値のことを言う。

【0008】

平均粒子径が 10nm 未満であるとマーキングした部分とマーキングしない部分とのコントラストが不十分で、不鮮明なマー

The wavelength of YAG (yttrium, aluminium, gallium) laser is 1.06micrometer .

If irradiation of YGA laser is received, a laser energy will convert the organic compound which has the absorption band of the light of the wavelength of 1.06micrometer into heat. It passes through the process of exothermic → combustion → evaporation, and it becomes the state where the surface burned and flew.

Carbon black has the absorption band of 1.06micrometers .

However, there is no absorption band in an epoxy resin / hardener / silica filler / others. Only carbon black burns and evaporates by irradiation of a yttrium aluminum garnet laser.

Behind, the loosing beam resin composition of carbon black is exposed.

Since the colour of the exposed surface is whitish, white printing is obtained.

That is, the energy of a yttrium aluminum garnet laser is absorbed.

Development of carbon black which combustion/Evaporates quickly is necessary.

Carbon black with the technical special first point in this invention is mentioned.

The average particle diameter of carbon black used for this invention is $10\text{-}100\text{nm}$.

And it is necessary that the specific surface area by BET method is $25\text{m}^2/\text{g}$ or more.

The measuring method of the average particle diameter of carbon black says the average value which calculated the image by electron-microscope observation by analysis equipment or the visual-observation.

[0008]

The contrast of the part marked when average particle diameter was less than 10nm , and the part not to mark is inadequate. Only an indistinct marking is obtained.



キングしか得られない。特に印字そのものが黒っぽく、カーボンブラックがYAGレーザーの照射によっても十分に燃焼／蒸発していないことが確認された。平均粒子径が100nmを超えると、コントラスト自体は良好なものの印字された文字が一部欠けてしまい文字が正確に印字できないことが確認された。更に最大粒子径が1000nmを超えると外観が灰白色を帯びる。又、BET法による比表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると組成物中のカーボンブラックの分散状態が悪く組成物の硬化物が、斑状になったり、灰白色を帯び実用外観上の不具合が発生する。実用上比表面積は $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が望ましい。2000 $\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると粒子径が細かくなり過ぎ平均粒子径が細かいものと同様の理由で不具合が生じる。更に、本発明に用いるカーボンブラックは、全組成物中に0.1～1.0重量%含むことを必要とする。従来の小粒子径のカーボンブラックの場合、0.15～0.3重量%程度で充分黒い成形品が得られたが、本発明に用いるカーボンブラックでは、やや多めに配合する必要がある。カーボンブラックの粒子径が大きくなることにより、着色力は低下し、成形品の色が本来黒であるところから、灰色っぽい黒となるからである。本発明のカーボンブラックの配合量が、0.1重量%未満だと、レーザーマークのコントラスト自体が低下する。そして1重量%を超えると、レーザ

Particularly the printing itself is blackish. It was confirmed that carbon black has not burned and evaporated sufficiently by irradiation of a yttrium aluminum garnet laser.

If average particle diameter exceeds 100 nm, a part of character printed although the contrast itself was favorable is missing. It was confirmed that a character cannot print accurately.

Furthermore when a maximum particle diameter exceeds 1000 nm, an appearance will wear ash grey.

Moreover, when the specific surface area by BET method is $25\text{ m}^2/\text{less than g}$, the dispersion state of carbon black in a composition is bad. The cured substance of a composition became spots-like.

Ash grey is worn and the fault on a practical-use appearance occurs.

As for a specific surface area, 2000 m^2 and g or less are preferable practically.

When exceeding 2000 m^2/g , a particle diameter will consist fine too much and fault will arise by the reason similar to the thing has fine average particle diameter.

Furthermore, it make it necessary to contain 0.1-1.0 weight% of carbon black used for this invention in all compositions.

In the case of carbon black of the conventional diameter of small grain, the sufficiently black molded product was obtained by about 0.15-0.3 weight%.

However, in carbon black used for this invention, it needs to compound a little mostly.

When the particle diameter of carbon black becomes large, a coloring power reduces. The place whose colour of a molded product is originally black is because it becomes grayish black.

When the compounding quantity of carbon black of this invention is less than 0.1 weight%, the contrast of a laser mark itself will reduce. And if 1 weight% is exceeded, laser irradiation of light does not remove carbon black enough, either. Printing becomes black.

This effect of the invention reduces.

一光の照射によってもカーボンブラックが充分除去されず、印字が黒くなり、本発明の効果が低下する。

【0009】

用いるカーボンブラックは、上記の特性を有するものなら特に限定されるものではないが、樹脂組成物中に均一に分散されるためには粉体であることが望ましい。又、これら粒子は造粒されたものであっても容易にほぐれる形状のものであれば特に問題はない。更に本発明の第二の技術上のポイントは、三酸化アンチモンの平均粒子径及び配合量である。平均粒子径の測定方法は、レーザ回折型粒度分布測定機による。従来よりエポキシ樹脂組成物には、難燃性の付与のため臭素化合物やその難燃助剤として三酸化アンチモンが使用されるケースが多かったが、特に三酸化アンチモンの平均粒子径及びその配合量がYAGレーザー捺印性に大きな影響を与えていることに注目して、三酸化アンチモンの平均粒子径10～100 μ mで、全組成物中の配合量が0.2～5重量%であるものが好適であることを見いだした。三酸化アンチモンの平均粒子径が0.1 μ m未満であると、レーザーマーク時に発生するススが多量に発生し、捺印した文字上にススが付着し、コントラストが悪くなったり、ススの除去に多大な工数がかかる。又、平均粒子径が20 μ mを超えると組成物中の分散が悪く本来の目的である難燃助剤と

[0009]

Carbon black to use is not limited in particular if it has the characteristics of the above.

However, in order to disperse uniformly in a resin composition, it is preferable that it is a powder.

Moreover, if it is form which gets loose easily even when it granulates these particles, there is in particular no problem.

Furthermore the second technical point of this invention is the average particle diameter and the compounding quantity of antimony trioxide.

The measuring method of average particle diameter is based on a laser diffraction type particle-size-distribution measurement machine.

Antimony trioxide was conventionally used to the epoxy-resin composition in many cases as a bromine compound or its flame retardant adjuvant for fire-resistant providing.

However, particularly the average particle diameter and its blending quantity of antimony trioxide observe having had big influence on yttrium-aluminum-garnet-laser imprinting property. It is average-particle-diameter 10-100 micrometer of antimony trioxide. The blending quantity in all compositions is 0.2-5 weight%. This came out suitably and found out a certain thing.

If the average particle diameter of antimony trioxide is less than 0.1 micrometers, the soot produced at the time of a laser mark will produce so much.

On the imprinted character, soot adhered and the contrast consisted bad.

A great man-hour starts a removal of soot. Moreover, when average particle diameter exceeds 20 micrometers, the dispersion in a composition is bad. The role as a flame retardant adjuvant which is the inherent purpose becomes bad.

Trouble is caused to a flame retardance.

しての働きが悪くなり、難燃性に支障をきたす。更に最大粒子径が $100\mu\text{m}$ を越えると、前記と同様の理由で難燃性に支障をきたす。配合量については、0.2重量%未満であると難燃性に支障をきたし、5重量%を超えるとコントラストやススの発生につながる。

【0010】

本発明は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、無機充填材、硬化促進剤及びカーボンブラックと三酸化アンチモンを必須成分とするが、これ以外に必要なに応じてシランカップリング剤、ヘキサブロモベンゼン、臭素化エポキシ樹脂等の難燃剤、天然ワックス、合成ワックス等の離型剤及びシリコンオイル、ゴム等の低応力添加剤等の種々の添加剤を適宜配合しても差し支えない。また、本発明の封止用樹脂組成物を成形材料として製造するには、エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、無機充填材、硬化促進剤、カーボンブラック、酸化防止剤その他の添加物をミキサー等によって十分に均一に混合した後、更に熱ロール又はニーダー等で熔融混練し、冷却後粉碎して封止材料とすることができる。

【0011】

以下本発明を実施例にて具体的に説明する。

実施例 1

下記組成物

オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(軟化点 65°C 、

Furthermore when a maximum particle diameter exceeds 100 micrometers, trouble will be caused to a flame retardance by the reason similar to the above.

About a compounding quantity, when it is less than 0.2 weight%, trouble will be caused to a flame retardance.

When exceeding 5 weight%, it will be connected with production of a contrast or soot.

【0010】

This invention make an essential component an epoxy resin, a phenol-resin curing agent, an inorganic filler, a hardening accelerator and carbon black, and antimony trioxide.

However, various additives, such as low stress additives, such as mold releasing agent, such as flame retardants, such as a silane coupling agent, hexa bromobenzene, and a brominated epoxy resin, a natural wax, and a synthetic wax, and a silicone oil, and rubber, may be suitably blended depending on the need in addition to this.

Moreover in order to produce the resin composition for a sealing of this invention as a molding material, After mixing sufficiently the additive of an epoxy resin, a phenol-resin hardener, an inorganic filler, a hardening accelerator, carbon black, and antioxidant others uniformly by the mixer etc., melting kneading is further carried out with a hot calender roll or a kneader. It grinds, after cooling. It can consider as sealing material.

【0011】

An Example specifically explains this invention below.

Example 1

The following composition

Ortho cresol novolak type epoxy resin	
(Softening-point 65°C),	Epoxy
equivalent	200)



エポキシ当量 2
 0 0)
 1.5 重量部
 臭素化エポキシ樹脂 (臭素含有量 4.9%、軟化点 70℃)
 2 重量部
 フェノールノボラック樹脂 (軟化点 100℃、水酸基当量 100)
 8 重量部
 溶融シリカ粉末
 6.9 重量部
 1, 8-ジアザビシクロウン
 デ セ ン
 0.3 重量部
 カルナバワックス
 0.4 重量部
 シリコーンオイル
 2.0 重量部
 カーボンブラック A (平均粒子径 20 nm、最大粒子径 50 nm、比表面積 100 m² / g)
 0.3 重量部
 三酸化アンチモン a (平均粒子径 2 μm、最大粒子径 15 μm)
 3 重量部
 をミキサーにて常温混合し、70~100℃で二軸ロールにて混練し、冷却後粉碎し成形材料とした。得られた成形材料をタブレット化し、低圧トランスファー成形機にて 175℃、70 kg/mm²、120 秒の条件で成形し、更にポストモールドキュアとして 175℃で、8 時間の処理を行い、成形品を得た。得られた成形品について、以下の条件で YAG レーザーマーク

15 weight-parts
 Brominated epoxy resin (49% of bromine contents, softening-point 70 degrees-Celsius)
 2 weight-parts
 Phenol novolak resin (Softening-point 100 degrees-Celsius, hydroxyl equivalent 100)
 8 weight-parts
 Fused-silica powder 69 weight-parts
 1,8-diazabicyclo undecene 0.3 weight-parts
 Carnauba wax 0.4 weight-parts
 Silicone oil 2.0 weight-parts
 Carbon-black A (20 nm of average particle diameter, 50 nm of maximum particle diameters, specific surface area 100 m²/g) 0.3 weight-parts
 Antimony-trioxide a (Average-particle-diameter 2 micrometer, maximum particle-diameter 15 micrometer) 3 weight-parts
 Normal-temperature mixing of this is carried out by the mixer.
 It is kneaded by the bi-axial roll by 70-100 degrees-Celsius. After cooling, it ground and it used as the molding material.
 The obtained molding material is tablet-ized.
 It forms by the low-pressure transfer-molding machine on the conditions for 175 degrees-Celsius, 70 kg/mm², and 120 seconds.
 Furthermore a process of 8 hours is done by 175 degrees-Celsius as a post mould curing.
 The molded product was obtained.
 About the obtained molded product, the yttrium-aluminum-garnet-laser mark test and the test of solder moisture resistance were performed on the following conditions.



試験、半田耐湿性試験を行った。

【0012】

YAGレーザーマーク条件：
レーザーマーカ：NEC製、
パルスタイプ

波長 : 1.06 μ m

レーザーパワー : 2.0 kv

パルス幅 : 120 μ sec

YAGレーザーマーク性評価
法：目視により印字のコントラストと白さを確認した。難燃性評価は、UL-94に準拠しサンプル厚さを3.2mmにして実施した。又、外観は目視により確認した。評価結果を表1に示す。

実施例2～4

表1の処方に従って配合し、実施例1と同様にして成形材料を得、同様に評価した。評価結果を表1に示す。

比較例1～6

表2の処方に従って配合し、実施例1と同様にして成形材料を得、同様に評価した。評価結果を表2に示す。実施例及び比較例に使用したカーボンブラック及び三酸化アンチモンの特性は、表3に示す。

【0013】

【表1】

[0012]

Yttrium-aluminum-garnet-laser mark conditions:
irradiation Laser marker : The product made from NEC, a pulse type

Wavelength : 1.06 micrometer
Laser power : 2.0kv Pulse width : 120 microsecond

Yttrium-aluminum-garnet-laser mark property evaluation method : The contrast and the whiteness of printing were confirmed by the visual-observation.

According to UL-94, sample thickness was set to 3.2 mm and fire-resistant evaluation performed it.

Moreover, the appearance was confirmed by the visual-observation.

An evaluation result is shown in Table 1.

Example 2-4

It compounds according to prescription of Table 1, and a molding material is obtained like Example 1.

It evaluated similarly.

An evaluation result is shown in Table 1.

Comparative Example 1-6

It compounds according to prescription of Table 2, and a molding material is obtained like Example 1.

It evaluated similarly.

An evaluation result is shown in Table 2.

The characteristics of carbon black used to an Example and Comparative Example and antimony trioxide are shown in Table 3.

[0013]

[Table 1]

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂									
臭素化エポキシ樹脂					15				
フェノールノボラック樹脂					2				
溶融シリカ粉末					8				
トリフェニルホスフィン	69	69	69	69	69	69.2	70.5	73.7	69.5
カルナバワックス					0.3				
					0.4				
シリコーンオイル	2	2	2	2	2	2			
カーボンブラック	0.3			0.3	0.3	0.1	0.8	0.3	0.3
A									
B		0.3							
C			0.3						
a	3	3	3			3	3	0.3	4.5
b				3					
c					3				
三酸化アンチモン									
YAGレーザーマーク性					3				
コントラスト	○	○	○	○	○	○	○	○	○
文字欠け	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スス発生	○	○	○	○	○	○	○	○	○
難燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総合評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Table 1

Row: example

Column: ortho cresol novolak type epoxy resin, brominated epoxy resin, phenol novolak type epoxy resin, fused-silica powder, triphenyl phosphine, Carnauba wax, silicone oil, carbon black, antimony trioxide, YAG laser mark property –

JP8-41291-A



contrast, soot generation, missing character, flame retardance, appearance,
overall evaluation

【 0 0 1 4 】

[0014]

【表 2】

[Table 2]

	比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂					1.5					
臭素化エポキシ樹脂					2					
フェノールノボラック樹脂					8					
溶解シリカ粉末	7	1.9	6.6	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	
トリフェニルホスフィン					0.3					
カルナバワックス					0.4					
シリコーンオイル	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
カーボンブラック	0.3	0.3	0.3	0.3	0.05	2				
A										
D							0.3			
E										
F										
a	0.1	6			3	3	3	3	0.3	
d			3							
e			3							
三酸化アンチモン										
YAGレーザマーキング性	○	×	×	○	×	×	×	○	○	
コントラスト	○	○	○	○	×	○	○	×	○	
文字欠け	○	×	×	○	○	×	○	○	○	
スス発生	×	○	○	×	○	○	○	○	○	
難燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	
外観	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
総合評価										

Table 2

Row: comparative example

Column: ortho cresol novolak type epoxy resin, brominated epoxy resin, phenol novolak type epoxy resin, fused-silica powder, triphenyl phosphine, Carnauba wax, silicone oil, carbon black, antimony trioxide, YAG laser mark property – contrast, soot generation, missing character, flame retardance, appearance,

overall evaluation

【 0 0 1 5 】

[0015]

【表 3】

[Table 3]

表 3			
カーボンブラックの特性			三酸化アンチモンの特性
	平均粒子径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	最大粒子径 (nm)
A	20	100	40
B	40	30	80
C	13	300	35
D	5	2500	20
E	200	40	2000
F	20	20	50

	平均粒子径 (μm)	最大粒子径 (μm)
a	2	15
b	0.5	5
c	18	70
d	0.05	2
e	24	150

Table 3

Left table: characteristics of carbon black, average particle diameter, specific surface area, maximum particle diameter

Right table: characteristics of antimony trioxide

【 0 0 1 6 】

[0016]

【発明効果】

本発明に従うと従来得れなかった良好な YAG レーザーマーキング性を有するため、工程短縮、経費節減に効果がある。

[Invention effect]

Since it has the favorable yttrium-aluminum-garnet-laser mark property not obtained conventionally when following this invention, an effect is expectable in process shortening and cost reduction.